

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-239875

(43)公開日 平成10年(1998)9月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 G 5/06	3 1 3	G 0 3 G 5/06 3 1 3
	3 2 2	3 2 2
	3 7 0	3 7 0

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 40 頁)

(21)出願番号 特願平9-47765

(22)出願日 平成9年(1997)3月3日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 小寺 達弥

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 長村 秀樹

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(72)発明者 堀内 保

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

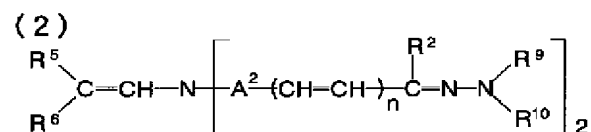
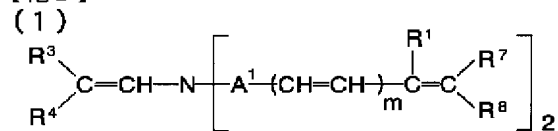
【課題】帯電電位が高く高感度で、繰返し使用しても諸特性が変化せず安定した性能を発揮できる電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質を構成成分として含む感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質としてフタロシアニン類を少なくとも一種、電荷輸送物質として特定構造のスチリル化合物またはヒドラゾン化合物を少なくとも一種含むことを特徴とする電子写真感光体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質を構成成分として含む感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質としてフタロシアニン類を少なくとも一種、電荷輸送物質として下記一般式(1)で示されるスチリル化合物または一般式(2)で示されるヒドラゾン化合物を少なくとも一種含むことを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



(一般式(1)、(2)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基を示す。 $R^3 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラールキル基、アリール基を示し置換基を有していてもよく、 R^9 及び R^{10} はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アラールキル基、アリール基を示し置換基を有していてもよい。また、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 及び R^9 と R^{10} はそれぞれ環を形成していてもよい。 A^1 及び A^2 はそれぞれ二価の芳香環基または窒素原子と共に複素環を形成するのに必要な原子群を示し、置換基を有していてもよい。 m 及び n はそれぞれ0または1を示す。)

【請求項2】 フタロシアニン類が無金属フタロシアニン類であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 フタロシアニン類が中心に金属原子を包含するフタロシアニン類であり、該中心金属原子がチタン原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ゲルマニウム原子、インジウム原子、マグネシウム原子、スズ原子、バナジウム原子、亜鉛原子、コバルト原子、ニッケル原子または銅原子であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項4】 無金属フタロシアニン類が、X線回折スペクトルにおいて、 $CuK\alpha 1.541$ ÅのX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° 、 9.2° 、 16.8° 、 17.4° 、 20.4° 、 20.9° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン(ϵ 型無金属フタロシアニン)、 7.5° 、 9.1° 、 16.8° 、 17.3° 、 20.3° 、 20.8° 、 21.4° 、 27.4° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン(ϵ' 型無金属フタロシアニン)、 7.5° 、 9.1° 、 16.7° 、 17.3° 、 22.3° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン(X型無金属

フタロシアニン)、 7.6° 、 9.2° 、 16.8° 、 17.4° 、 28.5° あるいは 7.6° 、 9.2° 、 16.8° 、 17.4° 、 21.5° 、 27.5° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン(η 型無金属フタロシアニン)、 7.5° 、 9.1° 、 16.8° 、 17.3° 、 20.3° 、 20.8° 、 21.4° 、 27.4° あるいは 7.5° 、 9.1° 、 16.8° 、 17.3° 、 20.3° 、 20.8° 、 21.4° 、 22.1° 、 27.4° 、 28.5° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン(η' 型無金属フタロシアニン)、 7.7° 、 9.3° 、 16.9° 、 22.4° 、 28.8° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、 6.7° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、 6.7° 、 8.7° 、 15.1° 、 17.7° 、 23.8° 、 26.1° 、 27.4° 、 30.0° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、 6.7° 、 7.2° 、 13.4° 、 14.5° 、 15.2° 、 16.0° 、 20.2° 、 21.7° 、 24.0° 、 24.8° 、 26.6° 、 27.3° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、 6.6° 、 13.4° 、 14.5° 、 20.2° 、 24.8° 、 26.6° 、 27.2° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、 6.7° 、 7.3° 、 13.5° 、 14.9° 、 15.9° 、 16.7° 、 24.7° 、 26.1° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、 7.4° 、 9.0° 、 16.5° 、 17.2° 、 22.1° 、 23.8° 、 27.0° 、 28.4° に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、 15.2° を中心に 13.5° にショルダーを示す無金属フタロシアニン、または 26.8° を中心に 24.8° にショルダーを示す無金属フタロシアニンであることを特徴とする請求項2記載の電子写真感光体。

【請求項5】 フタロシアニン類の中心金属原子がチタン原子であり、該フタロシアニン類がX線回折スペクトルにおいて、 $CuK\alpha 1.541$ ÅのX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 、 28.7° に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(α 型チタニルオキシフタロシアニン)、 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 、 27.1° に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(β 型チタニルオキシフタロシアニン)、 7.0° 、 15.6° 、 23.4° 、 25.5° に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(C型チタニルオキシフタロシアニン)、 6.9° 、 15.5° 、 23.4° に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(m型チタニルオキシフタロシアニン)、 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° 、 27.3° に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(Y型チタニルオキシフタロシアニン)、 7.3

°、17.7°、24.0°、27.2°、28.6°
 に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン
 (η型チタニルオキシフタロシアニン)、9.0°、1
 4.2°、23.9°、27.1°に主要なピークを示
 すチタニルオキシフタロシアニン(I型チタニルオキシ
 フタロシアニン)、7.4°、11.0°、17.9
 °、20.1°、26.5°、29.0°に主要なピー
 クを示すチタニルオキシフタロシアニン(E型チタニル
 オキシフタロシアニン)、7.4°、10.1°、1
 2.4°、24.1°、25.2°、28.5°に主要
 なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(ω型チ
 タニルオキシフタロシアニン)、7.5°、22.4
 °、24.4°、25.4°、26.2°、27.2
 °、28.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフ
 タロシアニン、9.2°、13.1°、20.7°、2
 6.2°、27.1°に主要なピークを示すチタニルオ
 キシフタロシアニン、7.3°、22.9°、27.4
 °に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニ
 ン、7.6°、10.5°、12.5°、15.6°、
 16.4°、17.7°、26.3°、28.9°、3
 0.5°、32.0°に主要なピークを示すチタニルオ
 キシフタロシアニン、27.3°に主要なピークを示す
 チタニルオキシフタロシアニン、7.4°、11.0
 °、17.9°、20.1°、26.4°、29.0°
 に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、
 6.8°、9.7°、15.4°に主要なピークを示す
 チタニルオキシフタロシアニン、9.2°、11.6
 °、13.0°、24.1°、26.2°、27.2°
 に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、
 9.1°、12.2°、16.3°、26.9°に主要
 なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.4
 °、9.2°、10.4°、11.6°、13.0°、
 14.3°、15.0°、15.5°、23.4°、2
 4.1°、26.2°、27.2°に主要なピークを示
 すチタニルオキシフタロシアニン、4.8°、9.6
 °、26.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフ
 タロシアニン、6.5°、14.5°、23.8°に主
 要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.
 0°、9.1°、14.1°、18.1°、26.2°
 に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、
 6.8°、14.9°、24.8°、26.2°に主要
 なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.5
 °、27.3°に主要なピークを示すチタニルオキシフ
 タロシアニン、7.3°、19.4°、21.5°、2
 3.8°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシ
 アニン、10.5°、12.6°、15.0°、26.
 6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニ
 ン、8.5°、13.6°、17.1°、18.0°、
 23.9°、27.4°に主要なピークを示すチタニル
 オキシフタロシアニン、8.9°、11.4°、27.

2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニ
 ン、6.8°、26.1°、27.1°に主要なピーク
 を示すチタニルオキシフタロシアニン、26.2°に主
 要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.
 3°、15.2°、26.2°に主要なピークを示すチ
 タニルオキシフタロシアニン、13.1°、20.6
 °、26.1°、27.0°に主要なピークを示すチタ
 ニルオキシフタロシアニン、6.7°、7.4°、1
 0.2°、12.6°、15.2°、16.0°、1
 7.1°、18.2°、22.4°、23.2°、2
 4.2°、25.2°、28.5°に主要なピークを示
 すチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、27.3
 °に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニ
 ン、9.5°、24.1°、27.2°に主要なピーク
 を示すチタニルオキシフタロシアニン、7.2°、1
 4.2°、24.0°、27.2°に主要なピークを示
 すチタニルオキシフタロシアニン、21.6°、28.
 0°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニ
 ン、9.6°、27.2°に主要なピークを示すチタニ
 ルオキシフタロシアニン、7.5°、22.5°、2
 8.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシ
 アニン、8.4°に主要なピークを示すチタニルオキシ
 フタロシアニン、7.6°、10.3°、12.7°、
 16.3°、22.7°、24.3°、25.5°、2
 8.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシ
 アニン、6.8°、7.4°、15.0°、24.7
 °、26.2°、27.2°に主要なピークを示すチタ
 ニルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを示さ
 ないアモルファス型チタニルオキシフタロシアニンであ
 ることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項6】 フタロシアニン類の中心金属原子がアル
 ミニウム原子であり、該フタロシアニン類がX線回折ス
 ペクトルにおいて、CuKα1.541 \AA のX
 線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)6.7°、1
 1.2°、16.7°、25.6°に主要なピークを示
 すクロロアルミニウムフタロシアニン、7.0°に主要
 なピークを示すクロロアルミニウムフタロシアニン、2
 5.5°に主要なピークを示すクロロアルミニウムフタ
 ロシアニン、または6.5°、11.1°、13.7
 °、17.0°、22.0°、23.0°、24.1
 °、25.7°に主要なピークを示すクロロアルミニウ
 ムフタロシアニンであることを特徴とする請求項3記載
 の電子写真感光体。

【請求項7】 フタロシアニン類の中心金属原子がイン
 ジウム原子であり、該フタロシアニン類がX線回折ス
 ペクトルにおいて、CuKα1.541 \AA のX線
 に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)7.4°、1
 6.7°、25.3°、27.5°、28.4に主要な
 ピークを示すプロモインジウムフタロシアニン、または
 7.4°、16.7°、27.8°に主要なピークを示

すクロロインジウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項8】 フタロシアニン類の中心金属原子がバナジウム原子であり、該フタロシアニン類がX線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.3° 、 10.7° 、 13.1° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.7° 、 23.3° 、 26.2° 、 27.1° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、 7.5° 、 24.2° 、 27.2° 、 28.6° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、 14.3° 、 18.0° 、 24.1° 、 27.3° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、 7.4° 、 10.3° 、 12.6° 、 16.3° 、 17.8° 、 18.5° 、 22.4° 、 24.2° 、 25.4° 、 27.2° 、 28.6° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを示さないアモルファス型バナジルオキシフタロシアニンであることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項9】 フタロシアニン類の中心金属原子がガリウム原子であり、該フタロシアニン類がX線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、 28.3° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 6.7° 、 15.2° 、 20.5° 、 27.0° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 6.7° 、 13.7° 、 16.3° 、 20.9° 、 26.3° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 7.5° 、 9.5° 、 11.0° 、 13.5° 、 19.1° 、 20.3° 、 21.8° 、 25.8° 、 27.1° 、 33.0° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 11.0° 、 13.5° 、 27.1° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 6.8° 、 17.3° 、 23.6° 、 26.9° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 $8.7 \sim 9.2^\circ$ 、 17.6° 、 27.4° 、 28.8° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、または 27.1° に主要なピークを示し、それ以外のピークは 27.1° の10%以下の強度であるクロロガリウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項10】 フタロシアニン類の中心金属原子がガリウム原子であり、該フタロシアニン類がX線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 、 28.3° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、 7.7° 、 16.5° 、 25.1° 、 26.6° に主要なピークを示すヒドロキシガリウ

ムフタロシアニン、 7.9° 、 16.5° 、 24.4° 、 27.6° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、 7.0° 、 7.5° 、 10.5° 、 11.7° 、 12.7° 、 17.3° 、 18.1° 、 24.5° 、 26.2° 、 27.1° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、 6.8° 、 12.8° 、 15.8° 、 26.0° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、または 7.4° 、 9.9° 、 25.0° 、 26.2° 、 28.2° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項11】 フタロシアニン類の中心金属原子が銅原子であり、該フタロシアニン類がX線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.0° 、 9.2° 、 12.5° 、 16.8° 、 18.6° 、 21.3° 、 23.8° 、 26.2° 、 28.0° 、 30.5° に主要なピークを示す銅フタロシアニン(β 型銅フタロシアニン)、 7.6° 、 9.1° 、 14.2° 、 17.4° 、 20.4° 、 21.2° 、 23.0° 、 26.5° 、 27.2° 、 29.5° に主要なピークを示す銅フタロシアニン(ϵ 型銅フタロシアニン)、 7.0° 、 9.8° 、 15.8° 、 24.9° 、 26.7° 、 27.3° に主要なピークを示す銅フタロシアニン(α 型銅フタロシアニン)、または 7.0° 、 7.7° 、 9.2° に主要なピークを示す銅フタロシアニンであることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【請求項12】 フタロシアニン類の中心金属原子がゲルマニウム原子であり、該フタロシアニン類がX線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.0° 、 11.2° 、 17.1° 、 18.1° 、 20.9° 、 22.7° 、 25.8° 、 29.3° に主要なピークを示すジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項3記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真感光体に関し、詳しくは特定のスチリル化合物またはヒドラゾン化合物とフタロシアニン類を含有することを特徴とする電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の利用は複写機分野に限らず印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルム等の従来では写真技術が使われていた分野へ広がり、またレーザーやLED、CRTを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。従って電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。これまで電子写真方式の感光体としては無機系の光導電

性物質、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、シリコン等が知られており、広く研究され、かつ実用化されている。これらの無機物質は多くの長所を持っているのと同時に、種々の欠点をも有している。例えばセレンには製造条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化しやすいという欠点があり、硫化カドミウムや酸化亜鉛は耐湿性、耐久性に難がある。シリコンについては帯電性の不足や製造上の困難さが指摘されている。更に、セレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】これに対し、有機系の光導電性物質は成膜性がよく、可撓性も優れていて、軽量であり、透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易である等の利点を有していることから、次第にその実用化が注目を浴びている。

【0004】ところで、電子写真技術において使用される感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1) 暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2) 得られた帯電電荷の暗所での漏洩（暗減衰）が少ないこと、(3) 光の照射によって帯電電荷の散逸（光減衰）が速やかであること、(4) 光照射後の残留電荷が少ないこと等である。

【0005】しかしながら、今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性ポリマーに関して多くの研究がなされてきたが、これらは必ずしも皮膜性、可撓性、接着性が十分でなく、又上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいえない。

【0006】一方、有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる結着剤等を選択することにより、皮膜性や接着性、可撓性等機械的強度に優れた感光体を得ることができ得るものの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見出すことは困難である。

【0007】このような点を改良してより高感度の特性を有する感光体を得るため、電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質に分担させた有機感光体が開発されている。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作製し得ることから多くの研究が進められてきた。

【0008】このうち、電荷発生機能を担当する物質としては、フタロシアニン顔料、スクエアリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料等の多種の物質が検討され、中でもアゾ顔料は多様な分子構造が可能であり、また、高い電荷発生効率が期待できることから広く研究され、実用化も進んでいる。しかしながら、このアゾ顔料においては、分子構造と電荷発生効率の関係は未だに明らかになっていない。膨大な合成研究を積み重ねて、最適の構造を探索しているのが実情であるが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性等の要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0009】また、近年従来の白色光の代わりにレーザー光を光源として、高速、高画質、ノンインパクトを長所としたレーザービームプリンター等が、情報処理システムの進歩と相まって広く普及するに至り、その要求に耐える材料の開発が要望されている。特に近年コンパクトディスク、光ディスク等への応用が増大し技術進歩が著しい半導体レーザーは、コンパクトでかつ信頼性の高い光源材料としてプリンター分野でも積極的に応用されてきた。この場合、該光源の波長は780nm前後であることから、780nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する感光体が適しており、その開発が強く望まれている。その中で、特に近赤外領域に光吸収を有するフタロシアニンを使用した感光体の開発が盛んに行われているが、未だ十分満足するものは得られていない。

【0010】一方、電荷輸送機能を担当する物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。正孔輸送物質としてはヒドラゾン化合物やスチリル化合物等、電子輸送性物質としては2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、ジフェノキノン誘導体等多種の物質が検討され、実用化も進んでいるが、こちらも膨大な合成研究を積み重ねて最適の構造を探索しているのが実情である。事実、これまでに多くの改良がなされてきたが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性等の要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0011】以上述べたように電子写真感光体の作製には種々の改良が成されてきたが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や高い耐久性等の要求を十分に満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、帯電電位が高く高感度で、繰返し使用しても諸特性が変化せず安定した性能を発揮できる電子写真感光体を提供することである。

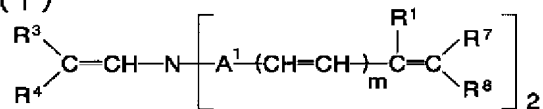
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく研究を行なった結果、特開平2-184857号公報等に記載されている特定の構造を有するスチリル化合物、または特開平2-184859号公報等に記載されている特定の構造を有するヒドラゾン化合物をフタロシアニン類と組み合わせることによって、極めて良好な感度、耐久性を有する感光体が得られることを見出し、本発明に至った。ここでフタロシアニン類とは無金属フタロシアニン、無金属ナフタロシアニン、中心原子として金属原子を含むフタロシアニンもしくはナフタロシアニンを示し、これらの中心金属原子は必要に応じて配位子を有していてもよく、またフタロシアニン骨格に置換基を有していてもよい。上記で特定の構造を有するスチリル化合物またはヒドラゾン化合物とはそれぞれ下記一般式(1)、(2)で示される化合物である。

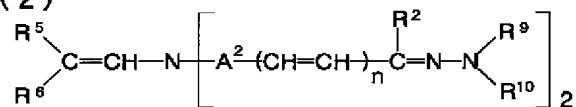
【0014】

【化2】

(1)



(2)



【0015】一般式(1)、(2)において、 R^1 及び R^2 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基を示す。 $R^3 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基を示し置換基を有していてもよく、 R^9 及び R^{10} はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基を示し置換基を有していてもよい。また、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 及び R^9 と R^{10} はそれぞれ環を形成していてもよい。 A^1 及び A^2 はそれぞれ二価の芳香環基または窒素原子と共に複素環を形成するのに必要な原子群を示し、置換基を有していてもよい。 m 及び n はそれぞれ0または1を示す。

【0016】 R^1 及び R^2 の具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を挙げることができる。 $R^3 \sim R^8$ の具体例としては、水素原子、上述のアル

キル基、アリール基、アリル基、メタリル基、2-メチル-1-プロペニル基等のアルケニル基、ベンジル基、 β -フェニルエチル基、 α -ナフチルメチル基等のアラルキル基を挙げることができる。置換基の具体例としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、上述のアルキル基、アリール基、アラルキル基を挙げることができる。 R^9 及び R^{10} の具体例としては、上述のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基を挙げることができる。置換基の具体例としては、上述のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。 A^1 及び A^2 の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基等の二価の芳香環基を挙げることができる。置換基の具体例としては上述のハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基を挙げることができる。また、窒素原子と共に複素環を形成するのに必要な原子群の例としては、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環等を形成するのに必要な原子群を挙げることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明にかかわる一般式(1)で示されるスチリル化合物もしくは(2)で示されるヒドラゾン化合物の具体例を以下に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0018】

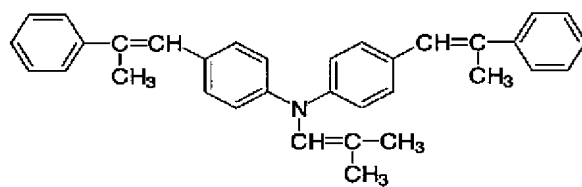
【化3】

(7)

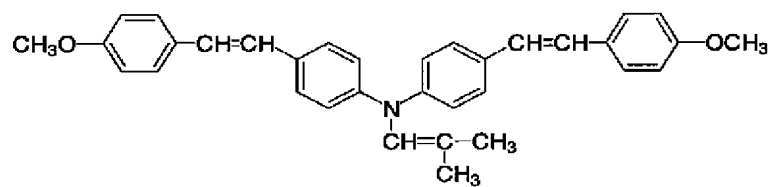
特開平10-239875

¹¹
(3)

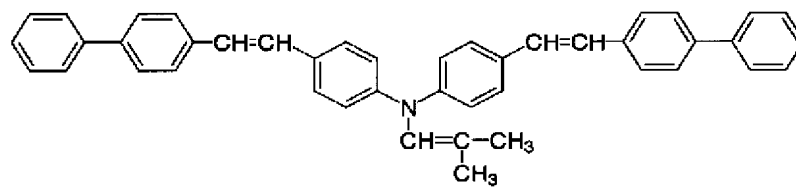
¹²



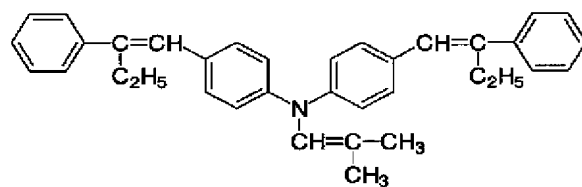
(4)



(5)



(6)



【0019】

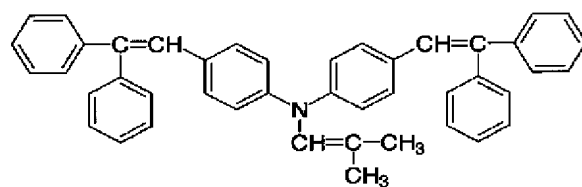
* * 【化4】

(8)

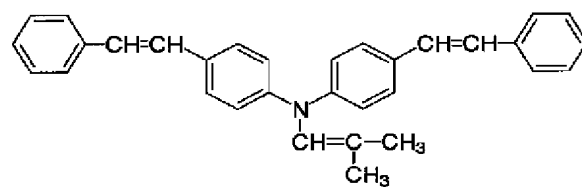
特開平10-239875

13
(7)

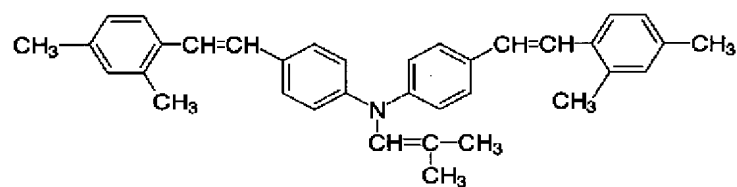
14



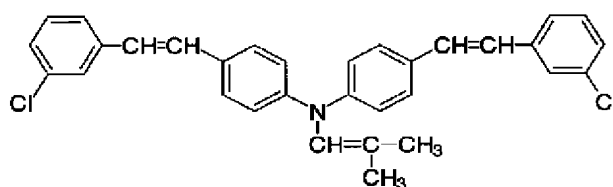
(8)



(9)



(10)

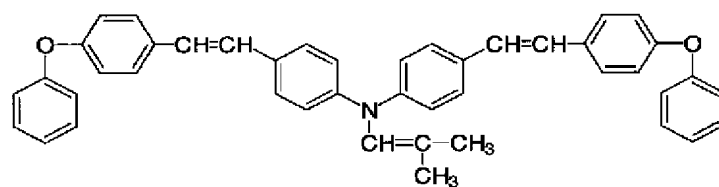


【0020】

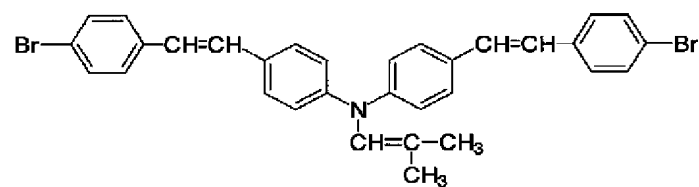
* * 【化5】

15
(11)

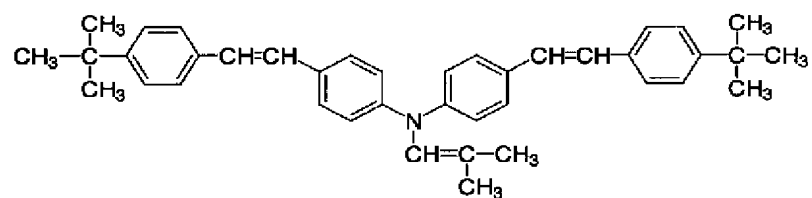
16



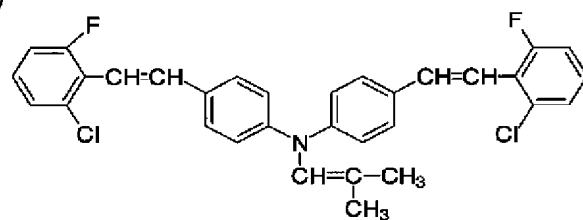
(12)



(13)

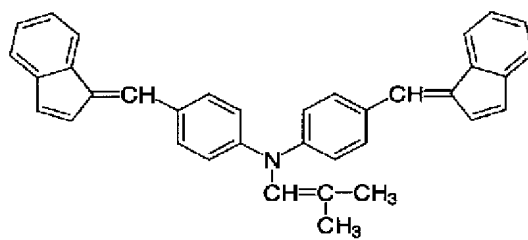


(14)

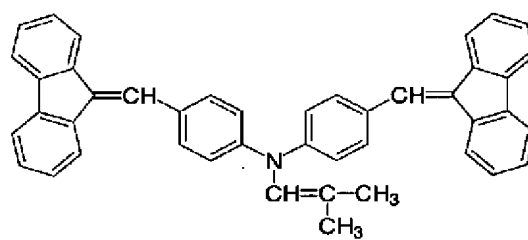


17
(15)

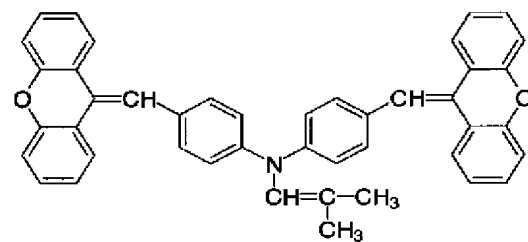
18



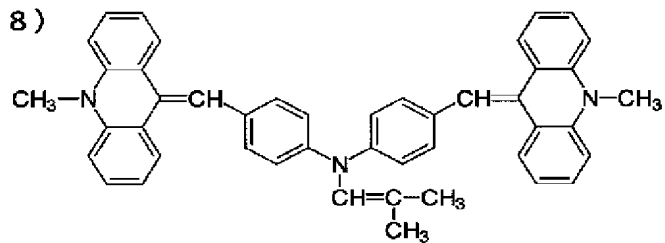
(16)



(17)

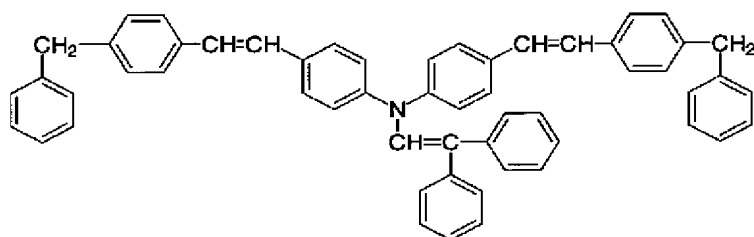


(18)

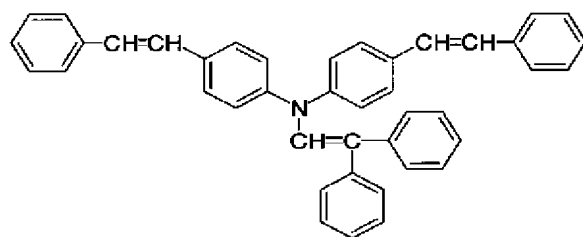


19
(19)

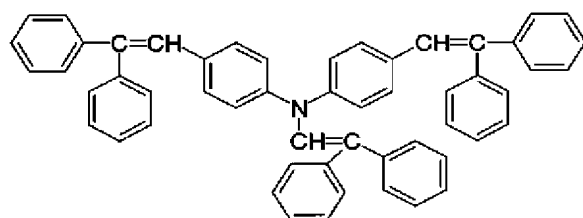
20



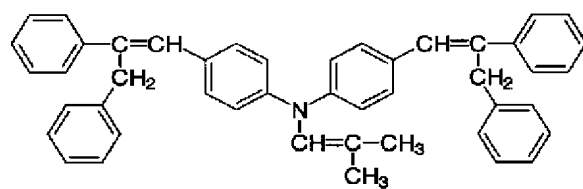
(20)



(21)

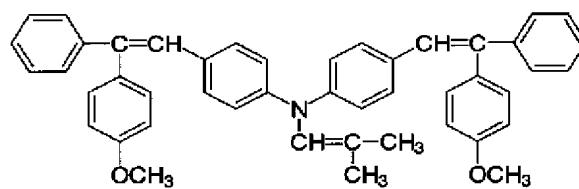


(22)

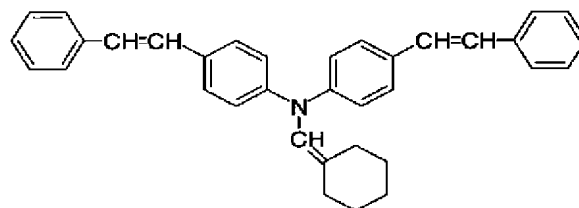


21
(23)

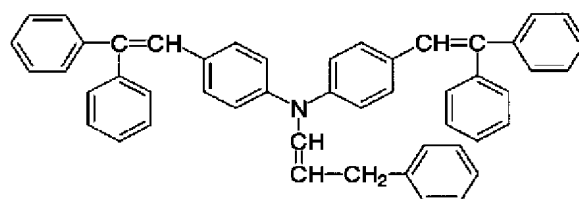
22



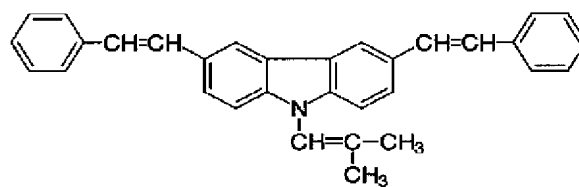
(24)



(25)

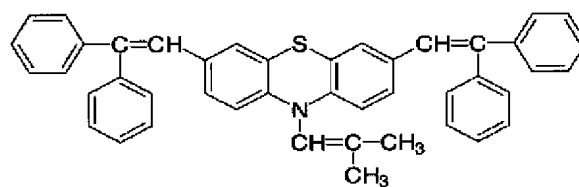


(26)

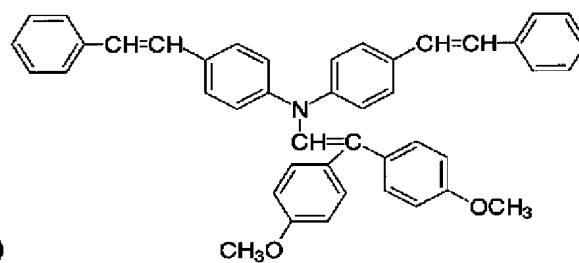


23
(27)

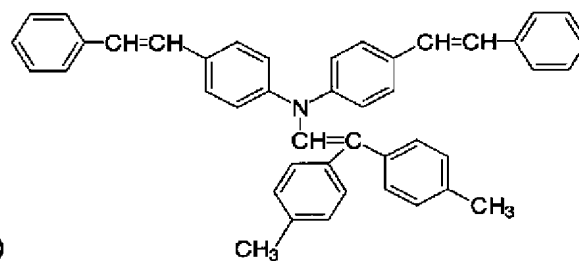
24



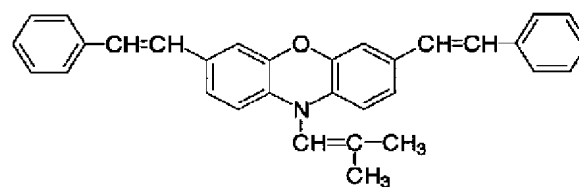
(28)



(29)

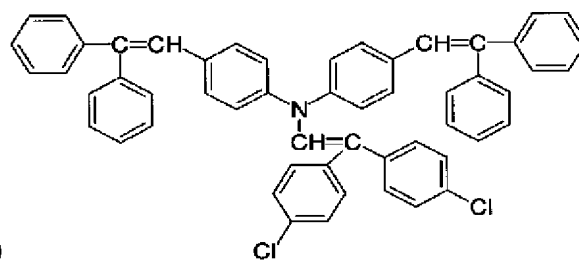


(30)

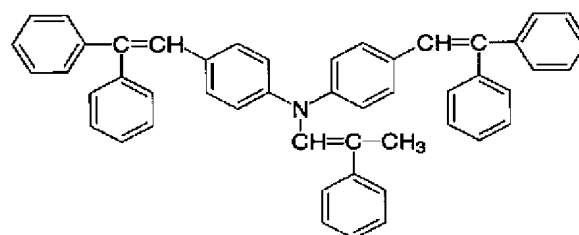


25
(31)

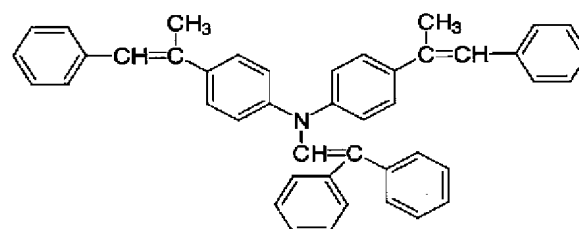
26



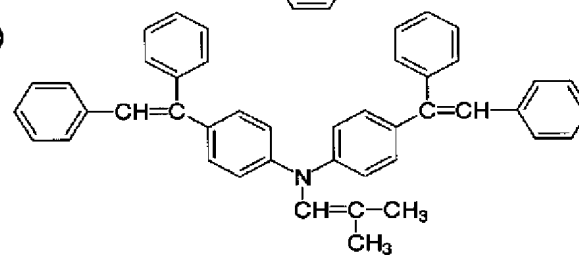
(32)

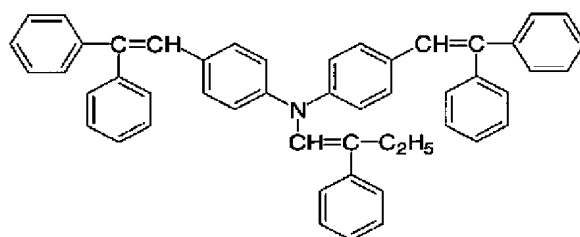


(33)

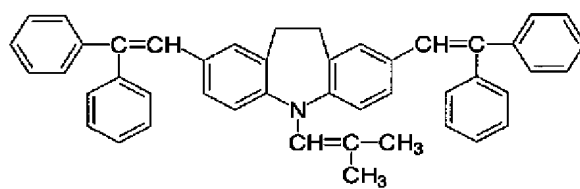


(34)

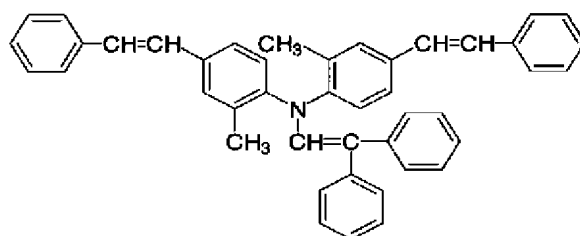




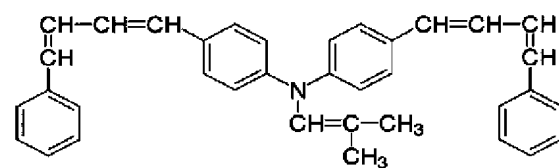
(3 6)



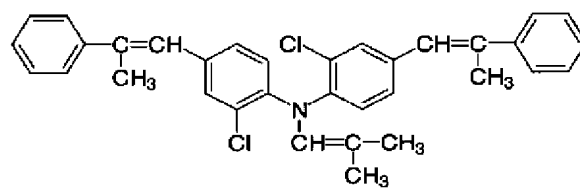
(3 7)



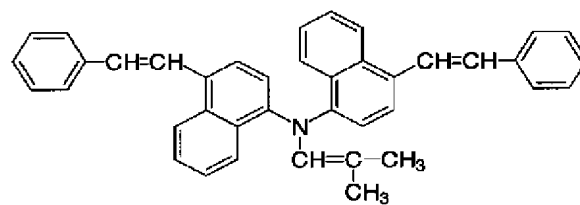
(3 8)



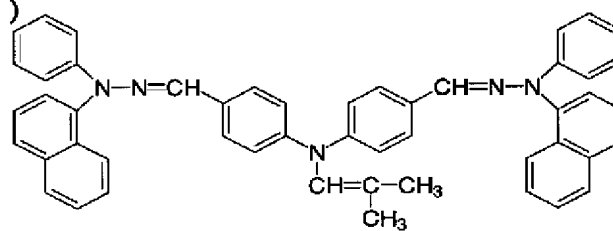
(39)



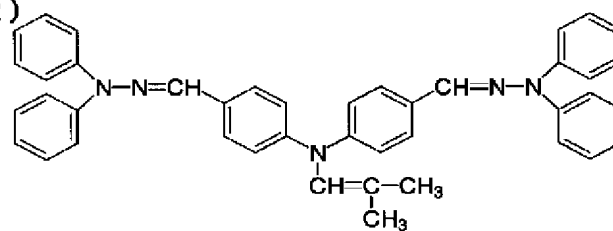
(40)



(41)

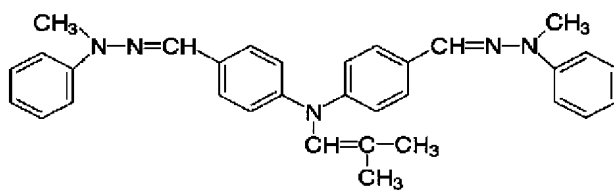


(42)

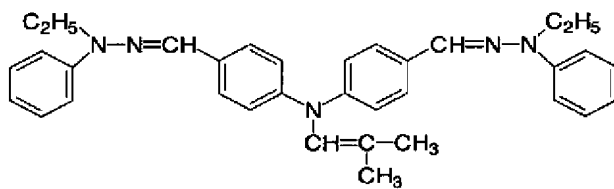


31
(43)

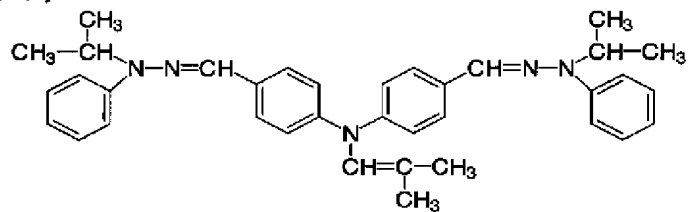
32



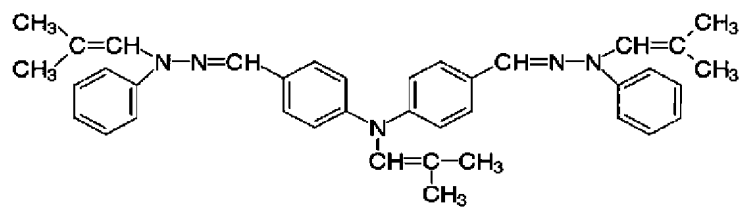
(44)



(45)

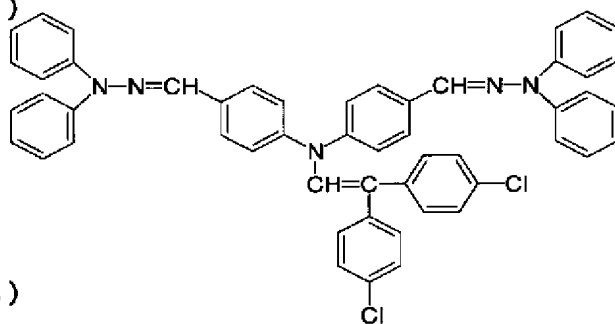


(46)

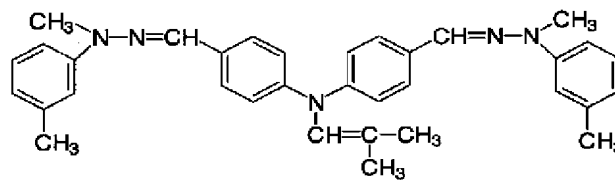


33
(47)

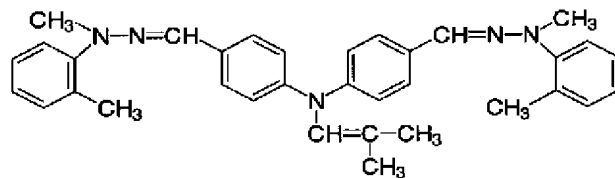
34



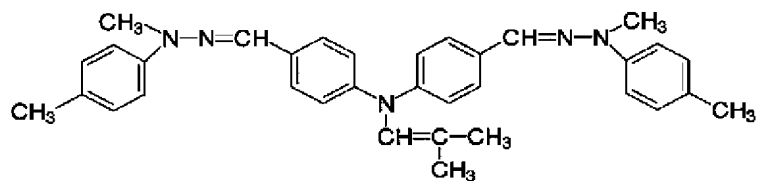
(48)



(49)

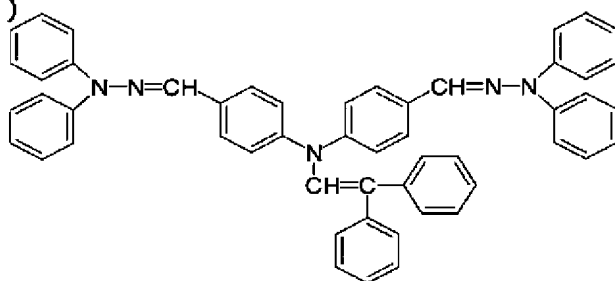


(50)

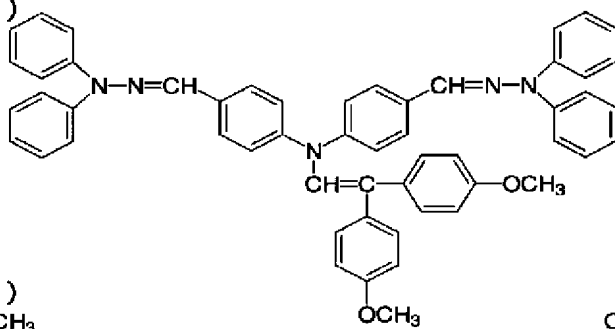


35
(51)

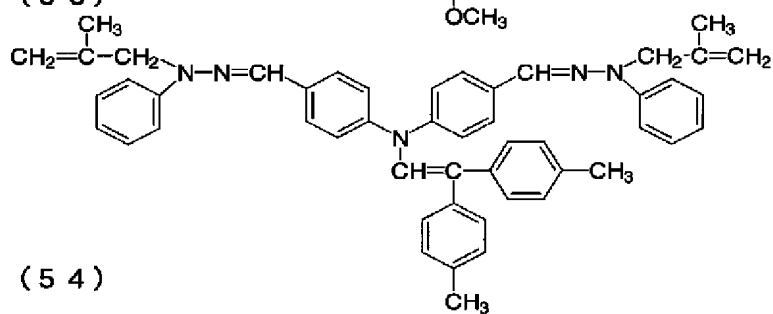
36



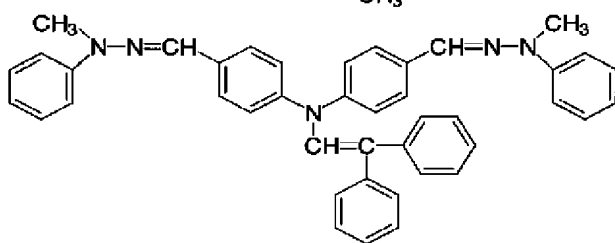
(52)



(53)

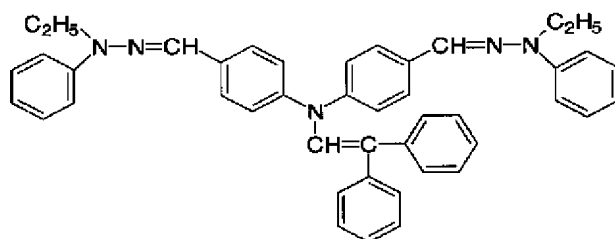


(54)

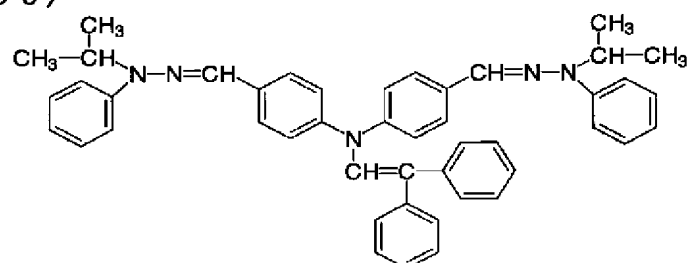


37
(55)

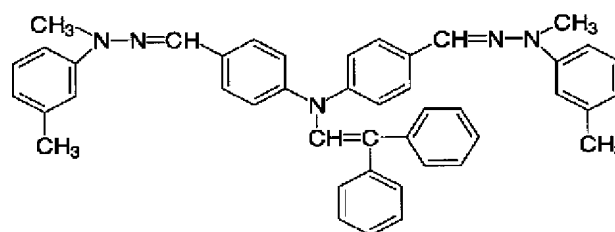
38



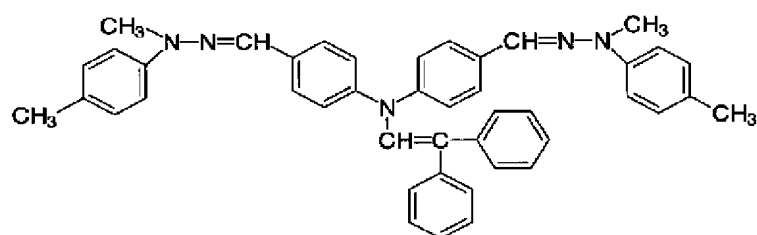
(56)



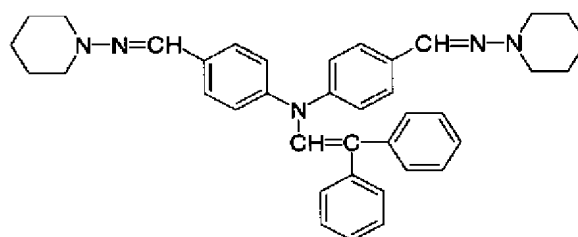
(57)



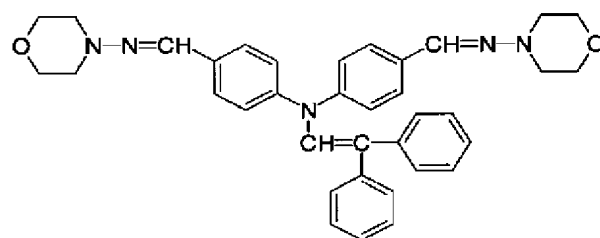
(58)



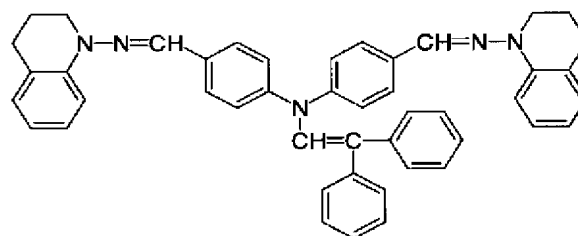
(59)



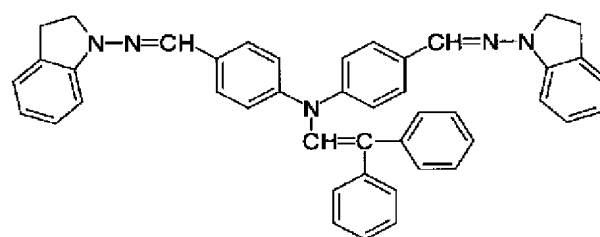
(60)



(61)



(62)



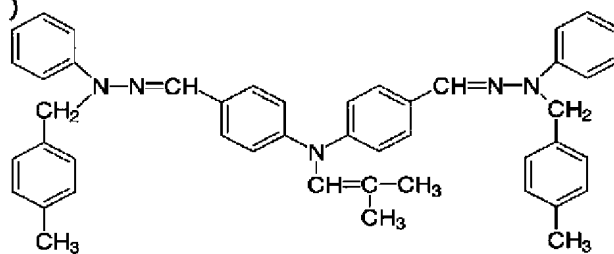
【0033】

* * 【化18】

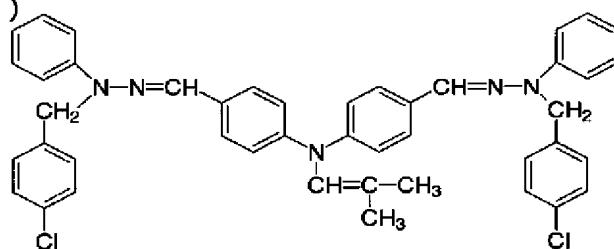
41

42

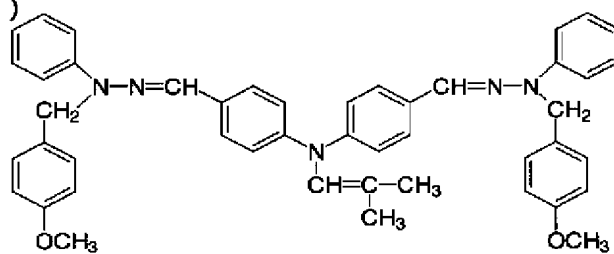
(63)



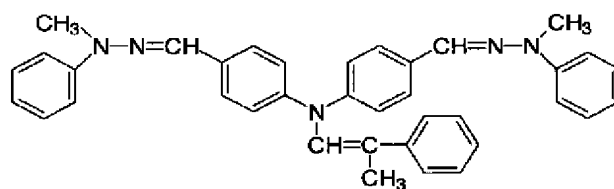
(64)



(65)



(66)

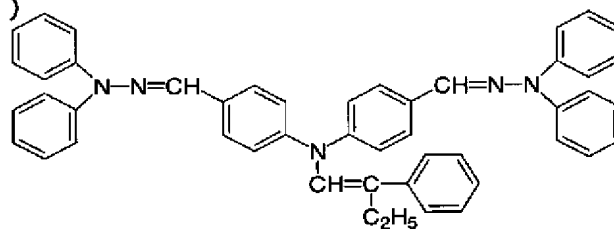


(23)

特開平10-239875

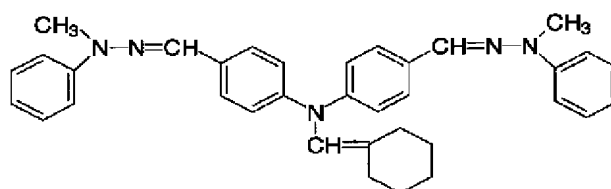
43

(67)

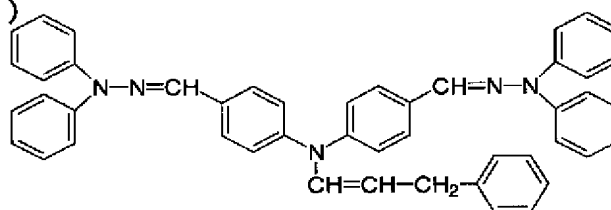


44

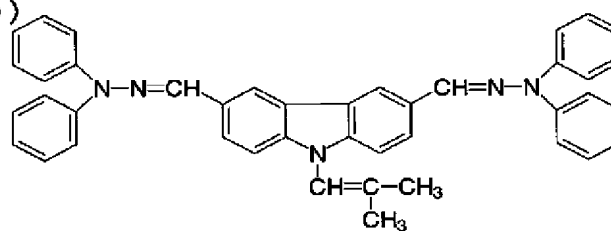
(68)



(69)



(70)

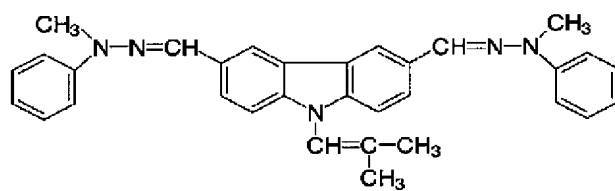


【0035】

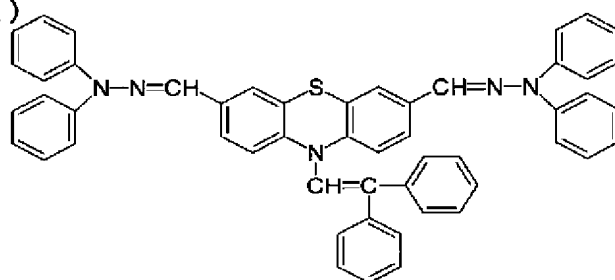
* * 【化20】

45
(71)

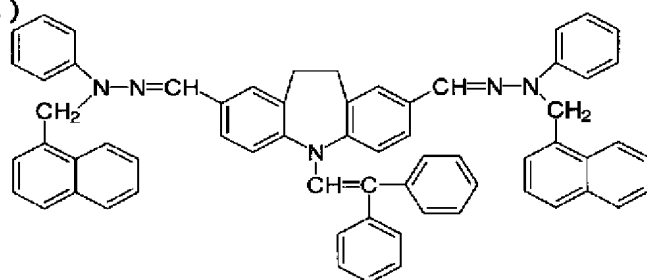
46



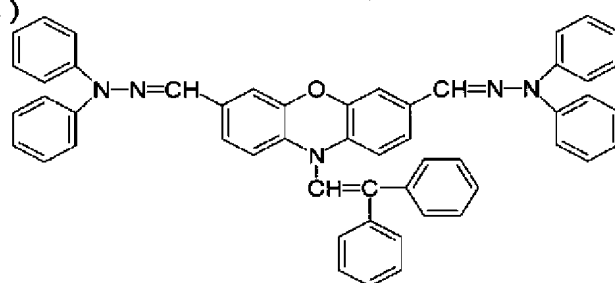
(72)



(73)

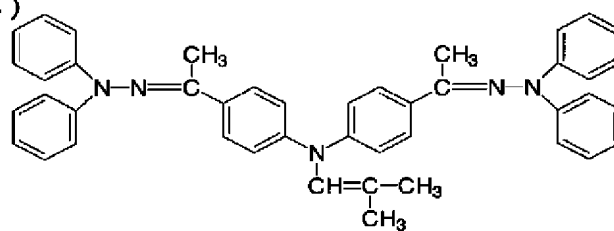


(74)

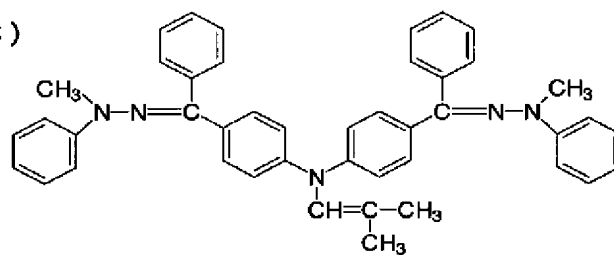


47
(75)

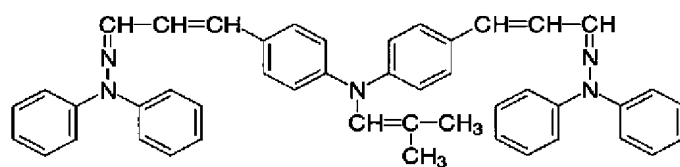
48



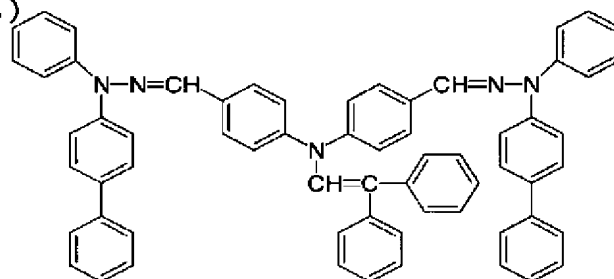
(76)

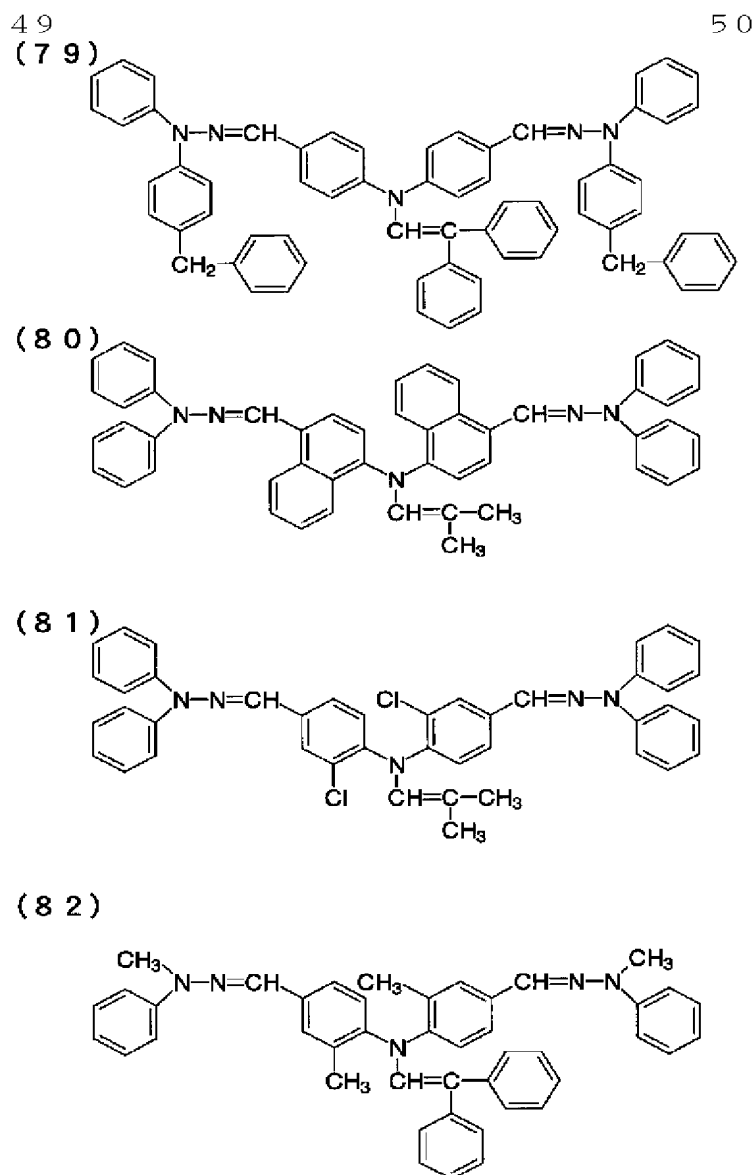


(77)



(78)





【0038】これら一般式(1)、(2)で示される化合物の合成例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

*【0039】
【化23】

*

【0040】合成例1 例示化合物(7)の合成
上記スチリル化合物(83)2.32gをジメチルスルホキシド20mlに溶かし、室温攪拌下にカリウム t-ブトキシド1.12gを徐々に添加した。同温にて30分間攪拌した後反応液を水300mlで希釈し、トルエンで有機成分を抽出した。抽出液を減圧下に濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製して※50

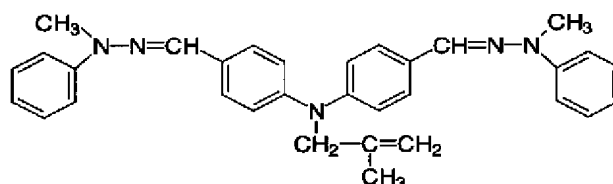
※例示化合物(7)を2.01g得た。

¹H-NMR(CDCl₃) δ1.27ppm(s, 3H)、δ1.69ppm(s, 3H)、δ5.75ppm(s, 1H)、δ6.7~6.9ppm(m, 10H)、δ7.2~7.4ppm(m, 20H)

【0041】
【化24】

51
(84)

52



【0042】合成例2 例示化合物(43)の合成
上記ヒドラゾン化合物(84) 1.26gをジメチルスルホキシド40mlに溶かし、室温攪拌下にカリウム
10 トーブトキシド0.58gを徐々に添加した。同温にて
1時間攪拌した後反応液をメタノール80mlで希釈
し、析出した結晶を濾取した。これを酢酸エチルで再結
晶して、例示化合物(43)を0.85g得た。得られ
た例示化合物(43)の融点は185.4~186.0
℃であった。¹H-NMR(CDC1₃) δ1.38ppm(s, 3H)、δ1.79ppm(s, 3H)、δ
3.38ppm(s, 6H)、δ5.91ppm(s, 1H)、δ7.10ppm(d, 4H)、δ7.2~
7.4ppm(m, 10H)、δ7.47ppm(s, 2H)、δ7.58ppm(d, 4H)

【0043】フタロシアニン類としては一般色材用もし
くは電子写真用顔料として多くの化合物が知られている
が、本発明にはそのいずれの化合物でも用いることがで
きる。その具体例としては例えば、特開昭51-108
847号公報、同51-117637号公報、同56-
69644号公報、同57-211149号公報、同5
8-158649号公報、同58-215655号公
報、同59-44053号公報、同59-44054号
公報、同59-128544号公報、同59-1335
50号公報、同59-133551号公報、同59-1
74846号公報、同60-2061号公報、同61-
203461号公報、同61-217050号公報、同
62-275272号公報、同62-296150号公
報、同63-17457号公報、同63-286857
号公報、同63-95460号公報、特開平1-144
057号公報、特開昭64-38753号公報、特開平
1-204968号公報、同1-221459号公報、
同1-247469号公報、同1-268763号公
報、同1-312551号公報、同2-289657号
公報、同3-227372号公報、同4-277562
号公報、同4-360150号公報、同5-45914
号公報、同5-66594号公報、同5-93366号
公報、同7-53892号公報等に記載されているフタ
ロシアニン化合物を挙げることができる。これらの中
でも無金属フタロシアニン類、中心金属原子としてチタ
ン原子、銅原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、ゲ
ルマニウム原子、インジウム原子、マグネシウム原子、
スズ原子、バナジウム原子、亜鉛原子、コバルト原子あ
るいはニッケル原子のいずれかを含むフタロシアニン類が*50

*より好ましい。

【0044】無金属フタロシアニン類の中で本発明にお
いて特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにお
いて、CuKα1.541ÅのX線に対するブ
ラッグ角(2θ±0.2°)7.6°、9.2°、1
6.8°、17.4°、20.4°、20.9°に主要
なピークを示す無金属フタロシアニン(π型無金属フタ
ロシアニン)、7.5°、9.1°、16.8°、1
7.3°、20.3°、20.8°、21.4°、2
7.4°に主要なピークを示す無金属フタロシアニン
(π'型無金属フタロシアニン)、7.5°、9.1
°、16.7°、17.3°、22.3°に主要なピー
クを示す無金属フタロシアニン(X型無金属フタロシア
ニン)、7.6°、9.2°、16.8°、17.4
°、28.5°あるいは7.6°、9.2°、16.8
°、17.4°、21.5°、27.5°に主要なピー
クを示す無金属フタロシアニン(η型無金属フタロシア
ニン)、7.5°、9.1°、16.8°、17.3
°、20.3°、20.8°、21.4°、27.4°
あるいは7.5°、9.1°、16.8°、17.3
°、20.3°、20.8°、21.4°、22.1
°、27.4°、28.5°に主要なピークを示す無金
属フタロシアニン(η'型無金属フタロシアニン)、
7.7°、9.3°、16.9°、22.4°、28.
8°に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、6.
7°に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、6.
7°、8.7°、15.1°、17.7°、23.8
°、26.1°、27.4°、30.0°に主要なピー
クを示す無金属フタロシアニン、6.7°、7.2°、
13.4°、14.5°、15.2°、16.0°、2
0.2°、21.7°、24.0°、24.8°、2
6.6°、27.3°に主要なピークを示す無金属フタ
ロシアニン、6.6°、13.4°、14.5°、2
0.2°、24.8°、26.6°、27.2°に主要
なピークを示す無金属フタロシアニン、6.7°、7.
3°、13.5°、14.9°、15.9°、16.7
°、24.7°、26.1°に主要なピークを示す無金属
フタロシアニン、7.4°、9.0°、16.5°、1
7.2°、22.1°、23.8°、27.0°、2
8.4°に主要なピークを示す無金属フタロシアニン、
15.2°を中心に13.5°にショルダーを示す無金
属フタロシアニン、および26.8°を中心に24.8
°にショルダーを示す無金属フタロシアニンを挙げるこ

とができる。

【0045】中心金属原子としてチタン原子を含むフタロシアニン類の中で本発明において特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541ÅのX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)7.5°、12.3°、16.3°、25.3°、28.7°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(α 型チタニルオキシフタロシアニン)、9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(β 型チタニルオキシフタロシアニン)、7.0°、15.6°、23.4°、25.5°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(C型チタニルオキシフタロシアニン)、6.9°、15.5°、23.4°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(m型チタニルオキシフタロシアニン)、9.5°、9.7°、11.7°、15.0°、23.5°、24.1°、27.3°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(Y型チタニルオキシフタロシアニン)、7.3°、17.7°、24.0°、27.2°、28.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(γ 型チタニルオキシフタロシアニン)、9.0°、14.2°、23.9°、27.1°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(I型チタニルオキシフタロシアニン)、7.4°、11.0°、17.9°、20.1°、26.5°、29.0°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(E型チタニルオキシフタロシアニン)、7.4°、10.1°、12.4°、24.1°、25.2°、28.5°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン(ω 型チタニルオキシフタロシアニン)、7.5°、22.4°、24.4°、25.4°、26.2°、27.2°、28.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、9.2°、13.1°、20.7°、26.2°、27.1°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.3°、22.9°、27.4°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.6°、10.5°、12.5°、15.6°、16.4°、17.7°、26.3°、28.9°、30.5°、32.0°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、27.3°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.4°、11.0°、17.9°、20.1°、26.4°、29.0°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、9.7°、15.4°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、9.2°、11.6°、13.0°、24.1°、26.2°、27.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、9.1°、12.2°、16.3°

、26.9°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.4°、9.2°、10.4°、11.6°、13.0°、14.3°、15.0°、15.5°、23.4°、24.1°、26.2°、27.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、4.8°、9.6°、26.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、6.5°、14.5°、23.8°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.0°、9.1°、14.1°、18.1°、26.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、14.9°、24.8°、26.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.5°、27.3°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.3°、19.4°、21.5°、23.8°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、10.5°、12.6°、15.0°、26.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、8.5°、13.6°、17.1°、18.0°、23.9°、27.4°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、8.9°、11.4°、27.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、26.1°、27.1°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、26.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.3°、15.2°、26.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、13.1°、20.6°、26.1°、27.0°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、6.7°、7.4°、10.2°、12.6°、15.2°、16.0°、17.1°、18.2°、22.4°、23.2°、24.2°、25.2°、28.5°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、27.3°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、9.5°、24.1°、27.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.2°、14.2°、24.0°、27.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、21.6°、28.0°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、9.6°、27.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.5°、22.5°、28.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、8.4°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、7.6°、10.3°、12.7°、16.3°、22.7°、24.3°、25.5°、28.6°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、6.8°、7.4°、15.0°、24.7°、26.2°、27.2°に主要なピークを示すチタニルオキシフタロシアニン、および明瞭なピークを示さないアモルファス型チタニルオキシフタロシアニンを挙げることができる。

55

【0046】中心金属原子としてアルミニウム原子を含むフタロシアニン類の中で本発明において特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 6.7° 、 11.2° 、 16.7° 、 25.6° に主要なピークを示すクロロアルミニウムフタロシアニン、 7.0° に主要なピークを示すクロロアルミニウムフタロシアニン、 25.5° に主要なピークを示すクロロアルミニウムフタロシアニン、および 6.5° 、 11.1° 、 13.7° 、 17.0° 、 22.0° 、 23.0° 、 24.1° 、 25.7° に主要なピークを示すクロロアルミニウムフタロシアニンを挙げることができる。

【0047】中心金属原子としてインジウム原子を含むフタロシアニン類の中で本発明において特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.4° 、 16.7° 、 25.3° 、 27.5° 、 28.4° に主要なピークを示すブロモインジウムフタロシアニン、および 7.4° 、 16.7° 、 27.8° に主要なピークを示すクロインジウムフタロシアニンを挙げることができる。

【0048】中心金属原子としてバナジウム原子を含むフタロシアニン類の中で本発明において特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.3° 、 10.7° 、 13.1° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.7° 、 23.3° 、 26.2° 、 27.1° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、 7.5° 、 24.2° 、 27.2° 、 28.6° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、 14.3° 、 18.0° 、 24.1° 、 27.3° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、 7.4° 、 10.3° 、 12.6° 、 16.3° 、 17.8° 、 18.5° 、 22.4° 、 24.2° 、 25.4° 、 27.2° 、 28.6° に主要なピークを示すバナジルオキシフタロシアニン、および明瞭なピークを示さないアモルファス型バナジルオキシフタロシアニンを挙げることができる。

【0049】中心金属原子としてガリウム原子を含むフタロシアニン類の中で本発明において特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 、 28.3° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 6.7° 、 15.2° 、 20.5° 、 27.0° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 6.7° 、 13.7° 、 16.3° 、 20.9° 、 26.3° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 7.5° 、 9.5° 、 11.0° 、 13.5° 、 $19.$

56

1° 、 20.3° 、 21.8° 、 25.8° 、 27.1° 、 33.0° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 11.0° 、 13.5° 、 27.1° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 6.8° 、 17.3° 、 23.6° 、 26.9° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.6° 、 27.4° 、 28.8° に主要なピークを示すクロロガリウムフタロシアニン、 27.1° に主要なピークを示し、それ以外のピークは 27.1° の10%以下の強度であるクロロガリウムフタロシアニン、 7.5° 、 9.9° 、 12.5° 、 16.3° 、 18.6° 、 25.1° 、 28.3° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、 7.7° 、 16.5° 、 25.1° 、 26.6° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、 7.9° 、 16.5° 、 24.4° 、 27.6° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、 7.0° 、 7.5° 、 10.5° 、 11.7° 、 12.7° 、 17.3° 、 18.1° 、 24.5° 、 26.2° 、 27.1° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、 6.8° 、 12.8° 、 15.8° 、 26.0° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニン、および 7.4° 、 9.9° 、 25.0° 、 26.2° 、 28.2° に主要なピークを示すヒドロキシガリウムフタロシアニンを挙げることができる。

【0050】中心金属原子として銅原子を含むフタロシアニン類の中で本発明において特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.0° 、 9.2° 、 12.5° 、 16.8° 、 18.6° 、 21.3° 、 23.8° 、 26.2° 、 28.0° 、 30.5° に主要なピークを示す銅フタロシアニン(β 型銅フタロシアニン)、 7.6° 、 9.1° 、 14.2° 、 17.4° 、 20.4° 、 21.2° 、 23.0° 、 26.5° 、 27.2° 、 29.5° に主要なピークを示す銅フタロシアニン(ϵ 型銅フタロシアニン)、 7.0° 、 9.8° 、 15.8° 、 24.9° 、 26.7° 、 27.3° に主要なピークを示す銅フタロシアニン(α 型銅フタロシアニン)、および 7.0° 、 7.7° 、 9.2° に主要なピークを示す銅フタロシアニンを挙げることができる。

【0051】中心金属原子としてゲルマニウム原子を含むフタロシアニン類の中で本発明において特に好ましい例としては、X線回折スペクトルにおいて、CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.0° 、 11.2° 、 17.1° 、 18.1° 、 20.9° 、 22.7° 、 25.8° 、 29.3° に主要なピークを示すジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンを挙げることができる。

【0052】本発明に係わるフタロシアニン化合物の製

造方法としては、フタロジニトリルと金属塩化物、またはアルコキシ金属とを加熱溶融または有機溶媒存在下で加熱するフタロジニトリル法、無水フタル酸を尿素及び金属塩化物と加熱溶融または有機溶媒存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、あるいはジリチウムフタロシアニンと金属塩を反応させる方法等があるが、これらに限定されるものではない。また、反応に用いる溶媒としては各種の有機溶媒を用いることができるが、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルナフタレン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロトルエン等の反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

【0053】上述の方法によって得たフタロシアニン化合物を、酸、アルカリ、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、 α -クロロナフタレン、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等により精製して電子写真用途に用い得る高純度のフタロシアニン化合物が得られる。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、及び熱懸濁法、昇華法等各種の方法が知られているがそのいずれの方法も用いることができる。また、精製方法はこれらに限定されるものではなく、未反応物や反応副生成物を取り除く公知の方法であればいずれでもよい。

【0054】また、フタロシアニン化合物を必要な結晶型に変換する方法としては、アシッドペースティング法、アシッドスラリー法等の酸処理による方法、ソルトミリング法やソルベントミリング法等のようにペイントコンディショナーやボールミル、サンドミル、乳鉢等によって機械的剪断力を与える方法、加熱による方法、有機溶剤処理による方法等が知られているが、本発明に係わるフタロシアニン化合物の結晶型変換には、必要に応じていずれかの方法を単独で、あるいは二つ以上の方法を組み合わせて用いることができる。

【0055】次に、本発明に係わるフタロシアニン化合物の合成例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0056】合成例3 β 型チタニルオキシフタロシアニンの合成

1, 3-ジイミノイソインドリン25.5g、チタン(IV)テトラブトキシド15.0gを1-クロロナフタレン180mlに溶かし、油浴上180℃で加熱撹拌した。5時間後、析出した結晶を濾取し、トルエン、アセトンで順次洗浄し、乾燥してチタニルオキシフタロシアニンの結晶を21.4g得た。得られたオキシチタニル

フタロシアニンのX線回折スペクトルを図1に、IRスペクトルを図2に示す。

【0057】合成例4 アモルファス型チタニルオキシフタロシアニンの合成

合成例3で得た β 型チタニルオキシフタロシアニン3.0gを約0℃に冷却した濃硫酸150mlにゆっくりと加えて溶解させた。この溶液を氷水1.2lにゆっくりと注ぎ込み、結晶を析出させた。結晶を濾取し、中性になるまで水で洗浄し、乾燥してアモルファスのチタニルオキシフタロシアニンを2.6g得た。得られたアモルファスチタニルオキシフタロシアニンのIRスペクトルは図2と同様のピークを示した。また、X線回折スペクトルは図3に示す。これらより、この操作によって化合物を分解させることなく、結晶型のみを変換させていることが確認できた。

【0058】合成例5 Y型チタニルオキシフタロシアニンの合成

合成例4で得たアモルファス型チタニルフタロシアニン2.0g、水28.0g、クロロベンゼン6.0gを50℃で加熱撹拌した。1時間後、室温まで冷却し、結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。乾燥してY型チタニルフタロシアニン1.7gを得た。この化合物のX線回折スペクトルを図4に示す。

【0059】以下同様の手法で合成したX型無金属フタロシアニン(図5)、 π 型無金属フタロシアニン(図6)、m型チタニルオキシフタロシアニン(図7)、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン(図8)のX線回折スペクトルを示す。

【0060】感光体の形態としては種々のものがあるが、本発明はそのいずれの形態においても用いることができる。例えば、導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質、およびフィルム形成性結着剤樹脂からなる感光層を設けた単層型感光体、導電性支持体上に電荷発生物質と結着剤樹脂からなる電荷発生層と、電荷輸送物質と結着剤樹脂からなる電荷輸送層を設けた積層型の感光体が挙げられる。電荷発生層と電荷輸送層はどちらが上層となっても構わない。また、必要に応じて導電性支持体と感光層の間に下引き層を、感光体表面にオーバーコート層を、積層型感光体の場合は電荷発生層と電荷輸送層との間に中間層を設けることもできる。本発明に係わる化合物を用いて感光体を作製する支持体としては金属製ドラム、金属板、導電性加工を施した紙、プラスチックフィルムのシート状、ドラム状あるいはベルト状の支持体等が使用される。

【0061】それらの支持体上へ感光層を形成するために用いるフィルム形成性結着剤樹脂としては利用分野に応じて種々のものがあげられる。例えば複写用感光体の用途ではポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ・クロトン酸共重合体樹脂、ポリエス

テル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアリレート樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂等は感光体としての電位特性に優れている。又、これらの樹脂は、単独あるいは共重合体として1種又は2種以上を混合して用いることができる。これら結着剤樹脂の光導電性化合物に対して加える量は、20～1000重量%が好ましく、50～500重量%がより好ましい。

【0062】積層型感光体の場合、電荷発生層に含有されるこれらの樹脂は、電荷発生物質に対して10～500重量%が好ましく、50～150重量%がより好ましい。樹脂の比率が高くなりすぎると電荷発生効率が低下し、また樹脂の比率が低くなりすぎると成膜性に問題が生じる。また、電荷輸送層に含有されるこれらの樹脂は、電荷輸送物質に対して20～1000重量%が好ましく、50～500重量%がより好ましい。樹脂の比率が高すぎると感度が低下し、また、樹脂の比率が低くなりすぎると繰り返し特性の悪化や塗膜の欠損を招くおそれがある。

【0063】これらの樹脂の中には、引っ張り、曲げ、圧縮等の機械的強度に弱いものがある。この性質を改良するために、可塑性を与える物質を加えることができる。具体的には、フタル酸エステル（例えばDOP、DBP等）、リン酸エステル（例えばTCP、TOP等）、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、ニトリルゴム、塩素化炭化水素等が挙げられる。これらの物質は、必要以上に添加すると電子写真特性の悪影響を及ぼすので、その割合は結着剤樹脂に対し20%以下が好ましい。

【0064】その他、感光体中への添加物として酸化防止剤やカール防止剤等、塗工性の改良のためレベリング剤等を必要に応じて添加することができる。

【0065】一般式(1)、(2)で示される化合物は更に他の電荷輸送物質と組み合わせて用いることができる。電荷輸送物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。前者の例としては、例えば特公昭34-5466号公報等々に示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報等々に示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報等々に示されているピラゾリン類、特公昭55-42380号公報等々に示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報等々に示されているオキサジアゾール類等を挙げることができる。一方、電子輸送物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-ト

リニトロチオキサントン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド等がある。これらの電荷輸送物質は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0066】また、本発明に係わる有機導電性材料と電荷移動錯体を形成し、更に増感効果を増大させる増感剤としてある種の電子吸引性化合物を添加することもできる。この電子吸引性化合物としては例えば、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ、1-ニトロアントラキノ、1-クロロ-5-ニトロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、フェナントレンキノ等のキノ類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テレフタルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルフタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、3-(α -シアノ-p-ニトロベンザル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等を挙げることができる。

【0067】本発明に係わる有機光導電性材料は、感光体の形態に応じて上記の種々の添加物質と共に適当な溶剤中に溶解又は分散し、その塗布液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造することができる。

【0068】塗布溶剤としてはクロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、蟻酸メチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤及びアルコール系溶剤等を挙げることができる。これらの溶剤は単独または2種以上の混合溶剤として使用することができる。

【0069】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0070】実施例1

X型無金属フタロシアニン1重量部及びポリエステル樹

61

脂（東洋紡製バイロン220）1重量部をジオキサン100重量部と混合し、ペイントコンディショナー装置でガラスビーズと共に3時間分散した。こうして得た分散液を、アプリーケーターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布して乾燥し、膜厚約0.2 μ mの電荷発生層を形成した。次に例示化合物（43）を、ポリアリレート樹脂（ユニチカ製U-ポリマー）と1：1の重量比で混合し、ジクロロエタンを溶媒として10%の溶液を作り、上記の電荷発生層の上にアプリーケーターで塗布して膜厚約20 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0071】この様にして作製した積層型感光体について、静電記録試験装置（川口電気製SP-428）を用いて電子写真特性の評価を行なった。

測定条件：印加電圧-6kV、スタティックNo. 3（ターンテーブルの回転スピードモード：10m/min）。その結果、帯電電位（Vo）が-785V、半減露光量（E1/2）が1.1ルクス・秒と高感度の値を示した。

*

実施例	例示化合物	1回目		5000回目	
		Vo(V)	E1/2*	Vo(V)	E1/2*
2	(7)	-800	1.1	-785	1.0
3	(8)	-795	1.0	-780	1.0
4	(10)	-800	1.0	-790	0.9
5	(20)	-785	1.0	-775	1.0
6	(31)	-825	1.1	-815	1.0
7	(42)	-795	1.2	-780	1.1
8	(46)	-810	1.2	-800	1.2
9	(47)	-800	1.1	-785	1.0
10	(51)	-795	1.2	-780	1.1
11	(82)	-800	1.1	-790	1.1

*：（ルクス・秒）

【0075】以下の実施例および比較例で用いたフタロシアニンのX線回折スペクトルにおけるピーク位置、および表中で用いた略号を表2に示す。

*

62

※【0072】更に同装置を用いて、帯電-除電（除電光：白色光で400ルクス×1秒照射）を1サイクルとする繰返し使用に対する特性評価を行った。5000回での繰返しによる帯電電位の変化を求めたところ、1回目の帯電電位（Vo）-785Vに対し、5000回目の帯電電位（Vo）は-780Vであり、繰返しによる電位の低下が少なく安定した特性を示した。また、1回目の半減露光量（E1/2）1.1ルクス・秒に対して5000回目の半減露光量（E1/2）は1.1ルクス・秒と変化がなく、優れた特性を示した。

【0073】実施例2～11

実施例1の例示化合物（43）の代わりに、それぞれ表1に示す例示化合物を用いた他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

※【0076】

【表2】

フタロシアニン類	表中の記号	CuK α 1.541 \AA のX線に対するブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$)
τ 型無金属フタロシアニン	τ -H2Pc	7.6°, 9.2°, 16.8°, 17.4°, 20.4°, 20.9°
η 型無金属フタロシアニン	η -H2Pc	7.6°, 9.2°, 16.8°, 17.4°, 28.5°あるいは 7.6°, 9.2°, 16.8°, 17.4°, 21.5°, 27.5°
ジフェニルメチルニウムフタロシアニン	GeOPhPc	9.0°, 11.2°, 17.1°, 18.1°, 20.9°, 22.7°, 25.8°, 28.3°
アモルファスチタニルオキシフタロシアニン	A-TiOPc	明確なピーク無し
Y型チタニルオキシフタロシアニン	Y-TiOPc	9.5°, 9.7°, 11.7°, 15.0°, 23.5°, 24.1°, 27.3°
m型チタニルオキシフタロシアニン	m-TiOPc	6.9°, 15.5°, 23.4°
クロロアルミニウムフタロシアニン	AlClPc	6.7°, 11.2°, 16.7°, 25.6°
クロロインジウムフタロシアニン	InClPc	7.4°, 16.7°, 27.8°
バナジウムオキシフタロシアニン	VOpc	7.5°, 24.2°, 27.2°, 28.6°
クロロガリウムフタロシアニン	GaClPc	7.4°, 16.6°, 25.5°, 28.3°
ヒドロキシガリウムフタロシアニン	GaOHpc	7.5°, 9.9°, 12.5°, 16.3°, 18.6°, 25.1°, 28.3°
ϵ 型銅フタロシアニン	ϵ -CuPc	7.6°, 9.1°, 14.2°, 17.4°, 20.4°, 21.2°, 23.0°, 26.5°, 27.2°, 29.5°

【0077】実施例12～27

実施例1のX型無金属フタロシアニンの代わりにそれぞれ表3、表4に示すフタロシアニンを、例示化合物

(5)の代わりにそれぞれ表3、表4に示す例示化合物*

20*を用いた他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表3、表4に示す。

【0078】

【表3】

実施例	フタロシアニン	例示化合物	1回目		5000回目	
			V ϕ (V)	E1/2*	V ϕ (V)	E1/2*
12	τ -H2Pc	(7)	-790	0.9	-785	0.9
13	τ -H2Pc	(42)	-815	1.1	-800	1.0
14	η -H2Pc	(21)	-785	1.1	-775	1.1
15	η -H2Pc	(58)	-795	0.9	-780	0.9
16	GeOPhPc	(9)	-810	1.0	-795	0.9
17	GeOPhPc	(48)	-830	1.2	-815	1.2
18	A-TiOPc	(39)	-830	1.1	-820	1.1
19	A-TiOPc	(70)	-795	1.1	-780	1.0

*: (ルクス・秒)

【0079】

※ ※【表4】

実施例	フタロシアニン	例示化合物	1回目		5000回目	
			V ϕ (V)	E1/2*	V ϕ (V)	E1/2*
20	Y-TiOPc	(50)	-805	1.1	-790	1.0
21	m-TiOPc	(8)	-825	1.1	-815	1.1
22	AlClPc	(11)	-810	1.1	-795	1.1
23	InClPc	(57)	-800	0.9	-790	0.9
24	VOpc	(16)	-825	1.1	-815	1.1
25	GaClPc	(54)	-800	0.9	-785	0.9
26	GaOHpc	(38)	-815	1.1	-800	1.0
27	ϵ -CuPc	(77)	-810	1.2	-795	1.2

*: (ルクス・秒)

【0080】実施例28

X型無金属フタロシアニン1重量部とテトラヒドロフラン40重量部を、ペイントコンディショナー装置でガラスビーズと共に4時間分散処理した。こうして得た分散液に、例示化合物(43)を2.5重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学製PCZ-200)10重量部、テトラヒドロフラン60重量部を加え、さらにペイントコンディショナー装置で30分間分散処理を行った後、アプリケーターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布し、膜厚約15 μ mの感光体を形成した。この感光体の電子写真特性を、実施例1と同様にして評価した。ただし、印加電圧のみ+5kVに変更した。その結果、1*

* 回目の帯電電位(V_o)+405V、半減露光量(E1/2)1.5ルクス・秒、5000回繰り返し後の帯電電位(V_o)+395V、半減露光量(E1/2)1.5ルクス・秒と、高感度でしかも変化の少ない、優れた特性を示した。

【0081】実施例29～38

実施例28の例示化合物(43)の代わりに、それぞれ表5に示す例示化合物を用いた他は、実施例28と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表5に示す。

【0082】

【表5】

実施例	例示化合物	1回目		5000回目	
		V _o (V)	E1/2*	V _o (V)	E1/2*
29	(3)	+450	1.6	+440	1.5
30	(4)	+420	1.5	+400	1.5
31	(7)	+430	1.5	+420	1.4
32	(8)	+400	1.6	+385	1.6
33	(20)	+415	1.7	+400	1.6
34	(42)	+405	1.6	+385	1.5
35	(44)	+450	1.5	+440	1.5
36	(51)	+440	1.5	+420	1.5
37	(62)	+400	1.6	+380	1.5
38	(69)	+410	1.7	+395	1.6

* : (ルクス・秒)

【0083】実施例39～54

実施例28のX型無金属フタロシアニンの代わりにそれぞれ表6、表7に示すフタロシアニンを、例示化合物(43)の代わりにそれぞれ表6、表7に示す例示化合物※

※物を用いた他は、実施例28と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表6、表7に示す。

【0084】

【表6】

実施例	フタロシアニン	例示化合物	1回目		5000回目	
			V _o (V)	E1/2*	V _o (V)	E1/2*
39	τ -H2Pc	(7)	+420	1.4	+405	1.4
40	τ -H2Pc	(42)	+395	1.5	+380	1.4
41	η -H2Pc	(21)	+410	1.6	+400	1.5
42	η -H2Pc	(63)	+405	1.5	+390	1.4
43	GeOPhPc	(9)	+420	1.4	+405	1.4
44	GeOPhPc	(48)	+435	1.4	+420	1.4
45	A-TiOPc	(32)	+450	1.6	+430	1.5
46	A-TiOPc	(66)	+445	1.5	+425	1.5

* : (ルクス・秒)

【0085】

★ ★【表7】

67

68

実施例	フタロシアニン	例示化合物	1回目		5000回目	
			V _o (V)	E1/2*	V _o (V)	E1/2*
47	Y-TiOPc	(50)	+400	1.5	+380	1.4
48	m-TiOPc	(8)	+430	1.6	+415	1.5
49	AlClPc	(26)	+445	1.6	+430	1.5
50	InClPc	(57)	+430	1.5	+410	1.4
51	VOpc	(37)	+445	1.6	+425	1.5
52	GaClPc	(54)	+405	1.5	+395	1.5
53	GaOPc	(5)	+400	1.6	+395	1.6
54	ε-CuPc	(68)	+415	1.6	+400	1.5

*: (ルクス・秒)

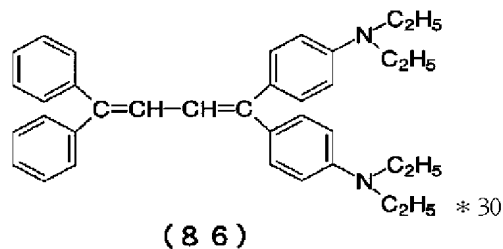
【0086】比較例1

電荷輸送物質として例示化合物(43)の代わりに下記比較化合物(85)を用いた他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位は(V_o) -740V、半減露光量(E1/2)は1.9ルクス・秒と比較的良好な感度を示したが、5000回目の帯電電位(V_o)は-225V、半減露光量(E1/2)は1.1ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

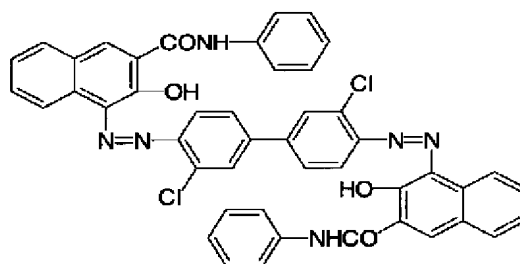
【0087】

【化25】

(85)

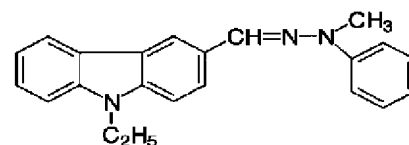


(86)



※(87)

40



【0090】比較例3

電荷輸送物質として例示化合物(43)の代わりに下記比較化合物(87)を用いた他は、実施例28と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位は(V_o) +465V、半減露光量(E1/2)は2.5ルクス・秒と比較的良好な感度を示したが、5000回目の帯電電位(V_o)は+230V、半減露光量(E1/2)は2.1ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

【0091】

【化27】

【0092】比較例4

電荷発生物質としてX型無金属フタロシアニンの代わりに前記比較化合物(86)を用いた他は、実施例28と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。その結果帯電電位(V_o)が+400V、半減露光量(E1/2)が4.3ルクス・秒と感度不足であった。

※

50

【0093】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明に係わる特定構造を有するスチリル化合物またはヒドラゾン化合物とフタロシアニン類を併用すれば、高感度で高耐久性を有する電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例3で得た β 型チタニルオキシフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

【図2】合成例3で得た β 型チタニルオキシフタロシアニンのIRスペクトル図。

【図3】合成例4で得たアモルファス型チタニルオキシ

フタロシアニンのX線回折スペクトル図。

【図4】合成例5で得たY型チタニルオキシフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

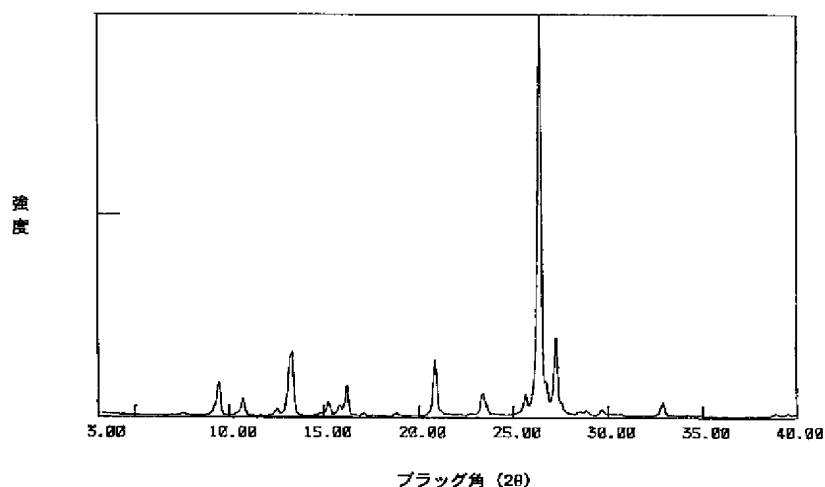
【図5】X型無金属フタロシアニンのX線回折スペクトル図。

【図6】 π 型無金属フタロシアニンのX線回折スペクトル図。

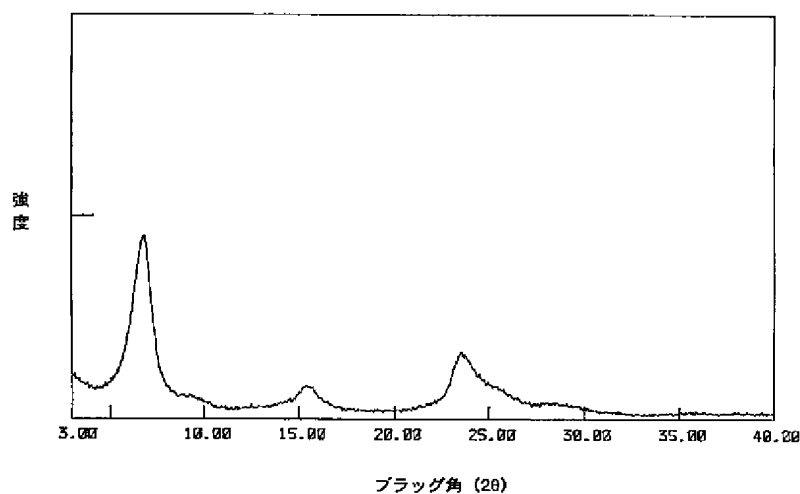
【図7】m型チタニルオキシフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

10 【図8】ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

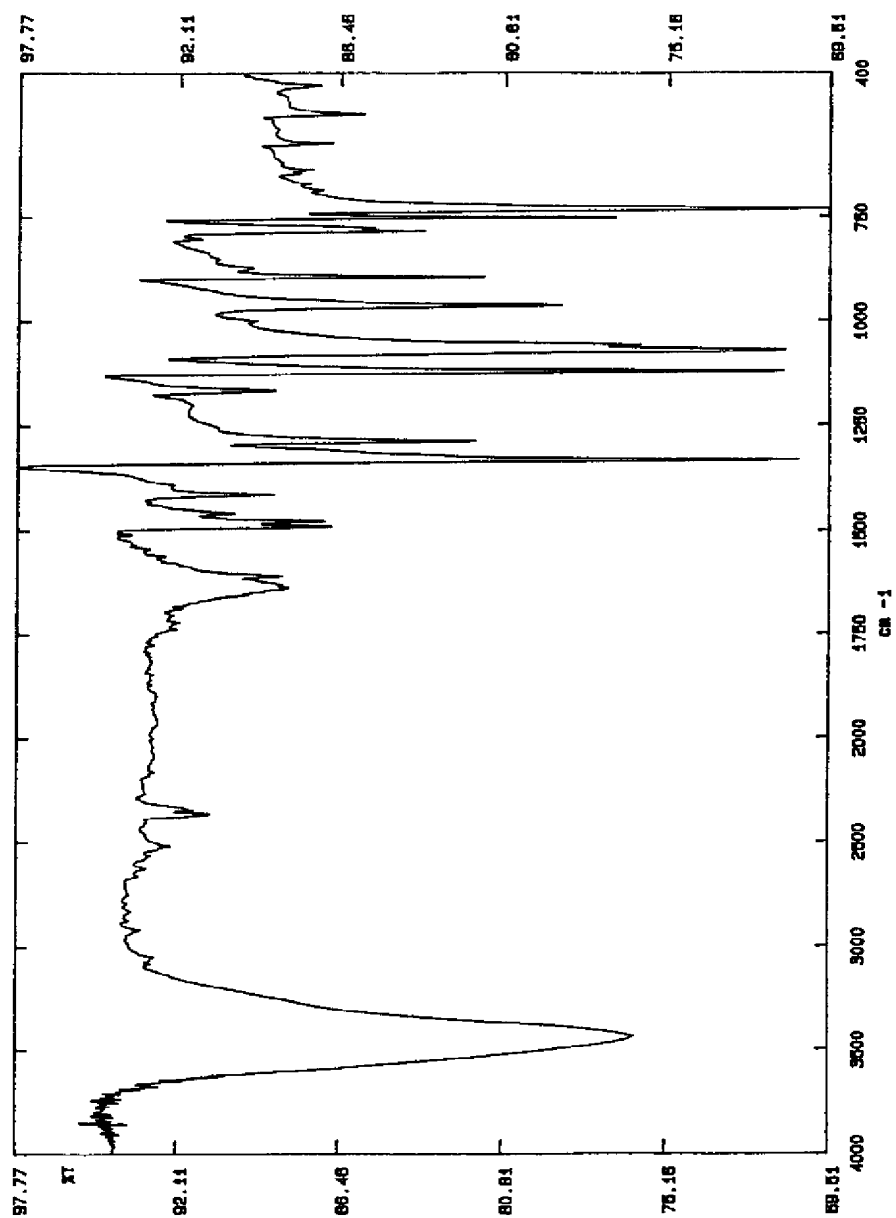
【図1】



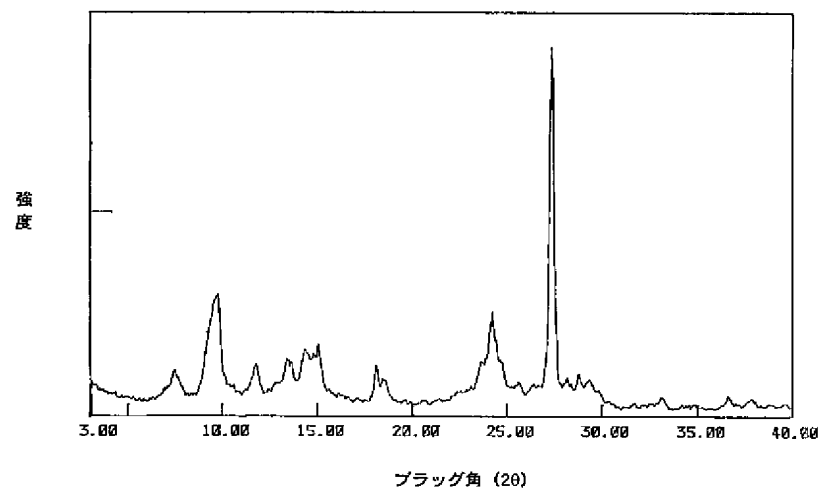
【図3】



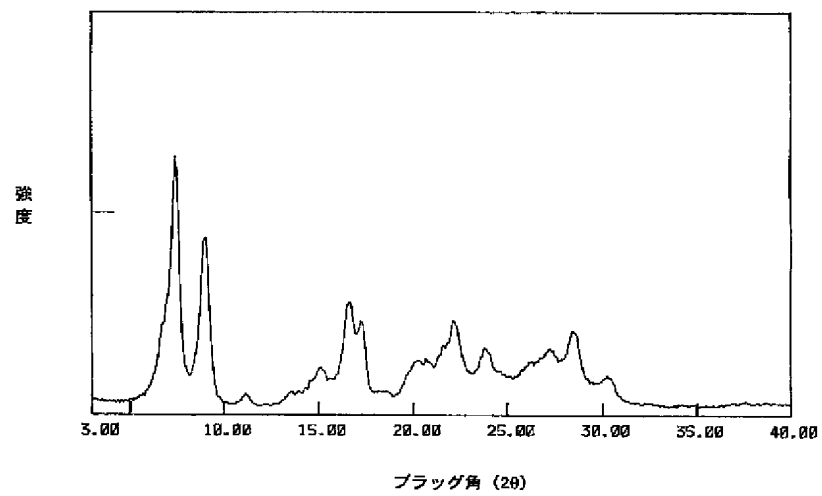
【図2】



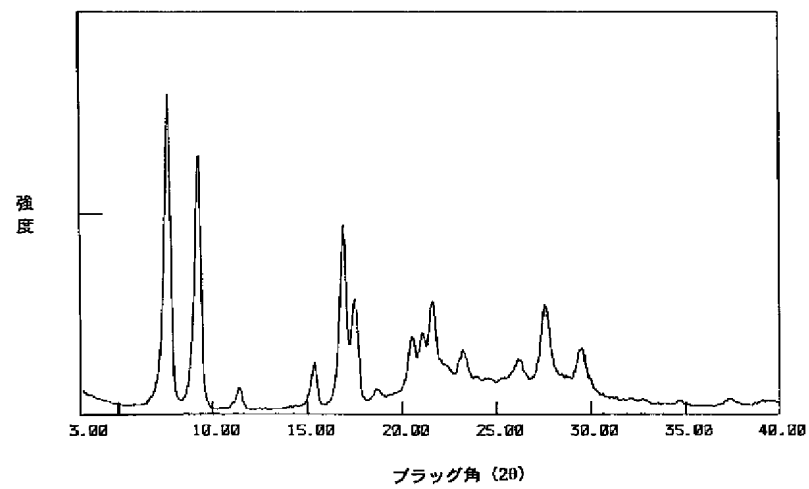
【図4】



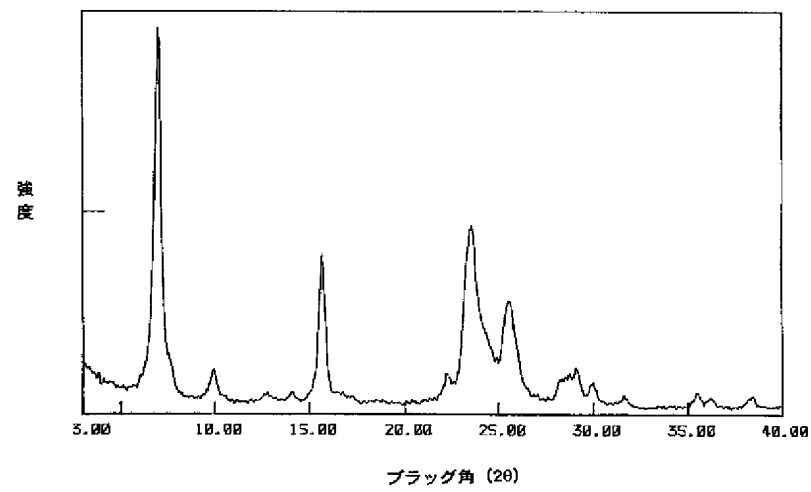
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

